

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-077929

(43)Date of publication of application : 23.03.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/34  
B32B 27/32  
B32B 27/36  
C08L 51/00  
C08L 77/00

(21)Application number : 09-240838

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1997

(72)Inventor : IZEKI SEIJI  
YOKOYAMA SEIICHIRO  
YAMADA YOZO  
YONEDA SHIGERU  
MORISHIGE CHIKAO

## (54) LAMINATED POLYAMIDE FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart superior strength, transparency, a gas barrier property, and the adhesion strength of a film by laminating in turn an organic substance layer containing a graft copolymer of polyester and acrylic polymer, and an inorganic oxide layer formed by a CVD method on the base material surface of a polyamide film.

SOLUTION: An organic substance layer containing a graft copolymer of polyester and acrylic polymer and an inorganic oxide layer formed by a CVD method are laminated by the turn on at least one surface of a polyamide film, thereby manufacturing a laminated polyamide film. A temperature transition point of the graft copolymer is preferable to be 30° C or lower, and the organic substance layer is preferably formed by subjecting the applied film to biaxial orientation to be heat fixed after coating application liquid containing a graft copolymer on an unoriented film. Also, an exemplification of the inorganic oxide includes silicon oxide, a carbon atom-containing compound, etc. In addition, graft-formation is in that a branched polymer consisting of a branch polymer is introduced into a trunk polymer main chain.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-77929

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34	
27/32		27/32	D
27/36		27/36	
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00	
77/00		77/00	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-240838	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月5日	(72) 発明者	伊関 清司 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	横山 誠一郎 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	山田 陽三 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 積層ポリアミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 優れたガスバリア性を持つ積層ポリアミドフィルムを得ること。

【解決手段】 ポリアミドフィルム基材の少なくとも片面にポリエステルとアクリル系ポリマーとのグラフト共重合体を含む有機物層とその上にCVD法により形成された無機酸化物を有する積層ポリアミドフィルム。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアミドフィルム基材の少なくとも片面にポリエステルとアクリル系ポリマーとのグラフト共重合体を含む有機物層および CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により形成された無機酸化物層が順次積層されてなることを特徴とする積層ポリアミドフィルム。

【請求項 2】 前記グラフト共重合体のガラス転移点が 30℃以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層ポリアミドフィルム。

【請求項 3】 前記有機物層が、前記グラフト共重合体を含む塗布液を未延伸のポリアミドフィルムに塗布後、該塗布フィルムを二軸延伸し熱固定することによって形成されたことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の積層ポリアミドフィルム。

【請求項 4】 前記有機物層が、前記グラフト共重合体を含む塗布液を一軸延伸ポリアミドフィルムに塗布後、該塗布フィルムをさらに一輪延伸し熱固定することによって形成されたことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の積層ポリアミドフィルム。

【請求項 5】 前記無機物層が酸化珪素であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の積層ポリアミドフィルム。

【請求項 6】 前記無機酸化物層が炭素原子を含んでいることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の積層ポリアミドフィルム。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 のいずれかの積層ポリアミドフィルムに少なくとも 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムまたは 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートとシーラントフィルムを積層したことを特徴とする積層フィルム。

【請求項 8】 請求項 1 から 6 のいずれかの積層ポリアミドフィルムを使った水物用途食品包装フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性、耐レトルト性、ゲル波特性に優れた食品、医薬品、電子部品等の気密性を要求される包装材料、または、ガス遮断材料として優れた特性を持つフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガスバリア性の優れたフィルムとしては、プラスチックフィルム上にアルミニウムを積層したもの、塩化ビニリデンやエチレン-ビニルアルコール共重合体をコーティングしたものが知られている。また、無機薄膜を利用したものとしては、酸化珪素、酸化アルミニウム薄膜層を積層したフィルムが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような従来のガスバリア性フィルムは次のような課題を有していた。アルミニウム積層品は、経済性、ガスバリア性の優れたもの

2

ではあるが、不透明なため、包装時の内容が見えず、また、塩化ビニリデンやエチレン-ビニルアルコール共重合体をコーティングしたものは、水蒸気、酸素等のガスバリア性が十分でなく、特に高温処理においてその性能低下が著しい。また、塩化ビニリデン系については、焼却時に塩素ガスの発生があり、地球環境への影響も懸念されている。

【0004】一方、内容物が見え、電子レンジの使用が可能なガスバリアフィルムとして、特公昭 51-48511 号に、合成樹脂体表面に  $\text{Si x O y}$  (例えば  $\text{Si O}_2$ ) を蒸着したガスバリアフィルムが提案されているが、ガスバリア性の良好な  $\text{Si O x}$  系 ( $x = 1, 3 \sim 1.8$ ) は、やや褐色を有しており、透明ガスバリアフィルムとしては、不十分なものである。

【0005】酸化アルミニウムを主体としたものとして(特開昭 62-101428)に見られるようなものもあるが、酸素バリア性が不十分であり、耐屈曲性の問題もある。又、レトルト性を有するガスバリアフィルムとしての  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si O}_2$  系の例としては、特開平 2-194944 に提案されているものもあるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Si O}_2$  を積層したものであり、その製造には装置が大がかりなものとなる。また、これらの薄膜系ガスバリアフィルムについても、そのガスバリア特性、耐屈曲性は、まだまだ不十分なものである。すなわち、耐レトルト性を有するには、ある程度以上(例えば 200nm)の薄膜の厚みが要求されるのに対し、耐屈曲性を向上させるには、できるだけ薄い方がよいという問題を有しており、現在レトルト用として使用されているものは、その取り扱いに注意を有するものである。このように、充分な酸素バリア性と水蒸気バリア性を兼ね備え、耐レトルトを有し、屈曲性の高い透明ガスバリアフィルムはないのが現状である。

【0006】ポリアミド系フィルムは、その優れた強度により包装材料として広く使用されているが、水蒸気を透過しやすく又吸湿によりガスバリア性が低下する。ポリアミド系フィルムを基体として先の無機酸化物を積層してガスバリア性の改善が試みられているが、高度なガスバリア性が実現されていないのが現状である。さらに、このフィルムが高湿度下におかれた場合、フィルムが吸湿し寸法が伸びるために無機酸化物層が劣化する。このためガスバリア性能は著しく劣化する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は優れた強度を持つポリアミド系フィルムに優れたガスバリア性能を付与したガスバリアフィルムを提供しようとするものである。すなわち、本発明はポリアミドフィルム基材の少なくとも片面にポリエステルとアクリル系ポリマーとのグラフト共重合体を含む有機物層および CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により形成された無機酸化物層が順次積層されてなる積層ポリアミドフィルムである。

【0008】本発明の好ましい実施態様においては、上記グラフト共重合体のガラス転移点は30℃以下である。

【0009】本発明の好ましい実施態様においては、上記有機物層は、上記グラフト共重合体を含む塗布液を未延伸のポリアミドフィルムに塗布後、該塗布フィルムを二軸延伸し熱固定することによって形成される。

【0010】本発明の好ましい実施態様においては、上記有機物層が、上記グラフト共重合体を含む塗布液を一軸延伸ポリアミドフィルムに塗布後、該塗布フィルムをさらに一軸延伸し熱固定することによって形成される。

【0011】本発明の好ましい実施態様においては、前記無機物層が酸化珪素である請求項1から4のいずれかに記載の積層ポリアミドフィルムである。

【0012】本発明の好ましい実施態様においては、前記無機酸化物層が炭素原子を含んでいる。

【0013】

【発明の実施の形態】本明細書において「グラフト化」とは、幹ポリマー主鎖に、主鎖とは異なる重合体からなる枝ポリマーを導入することをいう。

【0014】本明細書において「アクリル系モノマー」とは、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体のことをいう。

【0015】本明細書において「アクリル系ポリマー」とは、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体を少なくとも含む重合性モノマーから得られる重合体をいう。本明細書において「水系溶媒」とは、主として水からなり、必要に応じて親水性の有機溶媒を含む溶媒をいう。

【0016】（グラフト共重合体）本発明に用いられ得るグラフト共重合体においては、幹ポリマーがポリステルで枝ポリマーがアクリル系ポリマー、または幹ポリマーがアクリル系ポリマーで枝ポリマーがポリエステルであり得る。

【0017】グラフト共重合体における幹ポリマーと枝ポリマーとの割合は、重量比で5：95～95：5、好ましくは80：20～20：80である。

【0018】幹ポリマーの分子量は、幹ポリマーがポリステルである場合、5000～20万、好ましくは5000～50000である。幹ポリマーがアクリル系ポリマーである場合、5000～20万、好ましくは5000～10万である。

【0019】枝ポリマーの分子量は、枝ポリマーがポリエステルである場合、500～5万、好ましくは500～3万である。枝ポリマーがアクリル系ポリマーである場合、500～50000、好ましくは4000～50000である。

【0020】グラフト共重合体のガラス転移温度は、30℃以下、好ましくは10℃以下である。

【0021】グラフト共重合体の物性が上記の範囲を外

れると、グラフト共重合体を含む有機物層の効果が発揮されなくなる。

【0022】このようなグラフト共重合体を有機物層に含有させることにより、その上に形成される無機酸化物層のガスバリア性能を安定させ得る。

【0023】（グラフト共重合体の調製）上記のようなグラフト共重合体の調製方法としては、以下に挙げる方法を用い得るが、これらには限定されない。

【0024】（1）ポリエステル分子上にラジカル、カチオンあるいはアニオン重合の反応開始点を発生させ、これを用いて少なくともアクリル系モノマーを含むモノマーをグラフト重合させる方法。

【0025】この方法によると、ポリエステルが幹ポリマーそしてアクリル系ポリマーが枝ポリマーであるグラフト共重合体を得られる。

【0026】グラフト共重合は、光、熱あるいは放射線によって、ポリエステル分子上にラジカルを発生させ、次いで少なくともアクリル系モノマーを含むモノマーをグラフト重合させるラジカル重合法； $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ などの触媒を用いてポリエステル分子上にカチオンを発生させ、次いで少なくともアクリル系モノマーを含むモノマーをグラフト重合させるカチオン重合法；あるいは金属ナトリウムや金属リチウム等を用いポリエステル分子上にアニオンを発生させ、次いで少なくともアクリル系モノマーを含むモノマーをグラフト共重合させるアニオン重合法；を用いて行い得る。

【0027】（2）主鎖、主鎖末端あるいは側鎖に重合性の不飽和結合を有するポリエステルを調製しておき、これに少なくともアクリル系モノマーを含むモノマーをグラフト重合させる方法。

【0028】この方法によると、ポリエステルが幹ポリマーそしてアクリル系ポリマーが枝ポリマーであるグラフト共重合体を得られる。

【0029】主鎖にラジカル重合性の不飽和結合を有するポリエステルの調製する方法としては、重合性不飽和結合を有するジカルボン酸をポリエステルの製造時に共重合する方法を用い得る。

【0030】主鎖末端に重合性の不飽和結合を有するポリエステルの調製する方法としては、ポリエステルのヒドロキシ末端に、カルボキシル基、酸無水物基、酸クロリド、エポキシ基、イソシアネート基などのヒドロキシル基と反応し得る基と重合性不飽和結合とを有する重合性モノマーを反応させる方法を用い得る。あるいは、ポリエステルのカルボキシ末端に、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基などのカルボキシル基と反応し得る官能基と重合性不飽和結合とを有する重合性モノマーを反応させる方法を用い得る。

【0031】側鎖に重合性の不飽和結合を有するポリエステルの調製する方法としては、ポリエステル側鎖部分に存在するカルボキシル基またはヒドロキシル基に、こ

これらの基と反応性を有する官能基と重合性不飽和結合とを有する重合性モノマーを反応させる方法を用い得る。

【0032】(3)側鎖に官能基を有するポリエステルとポリマー鎖末端にこの官能基と反応する基を有するアクリル系ポリマーとを、あるいは側鎖に官能基を有するアクリル系ポリマーとこの官能基と反応する基をポリマー鎖末端に有するポリエステルとを直接反応させる方法。

【0033】前者の方法によるとポリエステルが幹ポリマーそしてアクリル系ポリマーが枝ポリマーであるグラフト共重合体が得られる。後者の方法によると、アクリル系ポリマーが幹ポリマーそしてポリエステルが枝ポリマーであるグラフト共重合体が得られる。

【0034】ポリエステル側鎖の官能基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基などを用い得る。アクリル系ポリマーの鎖末端に存在するポリエステル側鎖の官能基と反応し得る基としては、ヒドロキシル基と反応し得る基として、例えばカルボキシル基、酸無水物基、酸クロリド基、エポキシ基、およびイソシアネート基、そしてカルボキシル基と反応し得る基として、例えばアミノ基およびイソシアネート基などを挙げることができる。ポリマー鎖末端にこうした官能基を有するアクリル系ポリマーは、当該技術分野ではマクロマーとして知られており、公知の方法を用いて調製し得る。

【0035】アクリル系ポリマー側鎖の官能基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、酸クロリド基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、およびイソシアネート基、などを用い得る。

【0036】これらアクリル系ポリマー側鎖の官能基と反応し得るポリエステル鎖末端基としては、ヒドロキシル基およびカルボキシル基を用い得る。

【0037】(4)側鎖に官能基を有するポリエステルと末端に官能基を有するアクリル系ポリマーあるいは側鎖に官能基を有するアクリル系ポリマーと末端に官能基を有するポリエステルとをこれらの官能基と反応性を有する2官能性のカップリング剤で結合させる方法。

【0038】前者の方法によるとポリエステルが幹ポリマーそしてアクリル系ポリマーが枝ポリマーであるグラフト共重合体が得られる。後者の方法によると、アクリル系ポリマーが幹ポリマーそしてポリエステルが枝ポリマーであるグラフト共重合体が得られる。

【0039】ポリエステルおよびアクリル系ポリマーの官能基としては、それぞれ、上記(3)で記載した官能基を用い得る。

【0040】(ポリエステル)上記グラフト共重合体を調製するためのポリエステルは、好適には少なくともジカルボン酸成分とジオール成分とから合成される飽和または不飽和ポリエステルであり、上記グラフト共重合体の調製法に応じて原料となる所望のポリエステルが調製および利用される。このポリエステルは、1種の重合体

または2種以上の重合体の混合物であり得る。

【0041】上記グラフト共重合体の調製法(1)から(4)において、ポリエステルを幹ポリマーに用いる場合、上記ジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸および脂環族ジカルボン酸を用い得、必要に応じて、例えば、調製法(2)において重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸を共重合し得る。

【0042】全ジカルボン酸成分において、芳香族ジカルボン酸は、30~99.5モル%、好ましくは40~99.5モル%、脂肪族および/または脂環族ジカルボン酸は、0~70モル%、好ましくは0~60モル%用いられ得る。

【0043】重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸を共重合した場合、ポリエステル鎖中に重合性不飽和二重結合が導入されるため、これを幹ポリマーのグラフト重合開始点として用い得る。重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸は、全ポリカルボン酸成分の0.5~10モル%、好ましくは2~7モル%、より好ましくは3~6モル%用い得る。0.5モル%未満の場合、ポリエステルに対する枝ポリマーとなる重合性モノマーの効果的なグラフト化が行なわれにくいいため、グラフト共重合体を水系媒体中に分散する場合、分散粒子径が大きくなる傾向があり、分散安定性が低下する傾向がある。10モル%を超える場合、グラフト化反応後期に反応液の粘度が上昇するため、反応が均一に進行しなくなる。

【0044】上記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸などが用いられ得る。さらに、必要に応じて5-スルホイソフタル酸ナトリウムも用い得る。

【0045】脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸、これらの酸無水物などを用い得る。

【0046】脂環族ジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、これらの酸無水物などを用い得る。

【0047】重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸類としてフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸として2,5-ノルボルナンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸などを用い得る。これらの内で、フマル酸、マレイン酸および2,5-ノルボルナンジカルボン酸(エンドービスシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸)が好ましい。

【0048】上記ジオール成分は、炭素数2~10の脂肪族グリコール、炭素数6~12の脂環族グリコール、

およびエーテル結合含有グリコールのうちの少なくとも1種よりなる。

【0049】炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオールなどを用い得る。

【0050】炭素数6～12の脂環族グリコールとして 10 は、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどを用い得る。

【0051】エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドをそれぞれ1～数モル付加して得られるグリコール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどを用い得る。ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールも必要に応じて用い得る。 20

【0052】上記ジカルボン酸成分およびジオール成分の他に、3官能性以上のポリカルボン酸および／またはポリオールを共重合し得る。特に調製法(2)から

(4)においてポリエステルを幹ポリマーとする場合には、3官能性以上のポリカルボン酸および／またはポリオールを共重合するとポリエステル鎖中の遊離のヒドロキシル基またはカルボキシル基の存在確率が高くなるため、幹ポリマーのグラフト化が効率よく行なわれ得る。

【0053】3官能以上のポリカルボン酸としては(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシ酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)などを用い得る。 30

【0054】3官能性以上のポリオールとしてはグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどを用い得る。

【0055】3官能性以上のポリカルボン酸および／またはポリオールは、上記ジカルボン酸成分を含む全ポリカルボン酸成分あるいは上記ジオール成分を含む全ポリオール成分に対し0～5モル%、好ましくは、0～3モル%の範囲で使用し得る。 40

【0056】グラフト共重合体を有機溶媒溶解性または分散性とする場合、上記調製法(1)から(4)のようにポリエステルを幹ポリマーとしたときは、後で記載するように枝ポリマーであるアクリル系ポリマーに長鎖アルキル基を有するモノマーを共重合することにより、グラフト共重合体を有機溶媒溶解性または分散性にし得る。他方、上記調製法(3)および(4)において、ポ 50

リエステルを枝ポリマーとするときは、グラフト共重合体を有機溶媒溶解性または分散性にし得る。

【0057】グラフト共重合体を水系溶媒溶解性または分散性とする場合、上記調製法(1)から(4)のようにポリエステルを幹ポリマーとしたときは、後で記載するように枝ポリマーであるアクリル系ポリマーを親水性にすることにより、グラフト共重合体を水系溶媒溶解性または分散性にし得る。他方、上記調製法(3)および(4)において、ポリエステルを枝ポリマーとするときは、ポリエチレングリコールなどの親水性ポリマーを共重合するか、または水酸基、カルボキシル基、スルホン酸金属塩基などの親水性基を付与することによってポリエステルを親水性にすることにより、グラフト共重合体を水系溶媒溶解性または分散性にし得る。

【0058】(アクリル系ポリマー)上記グラフト共重合体の調製法(3)および(4)において、アクリル系ポリマーを幹ポリマーとして用いる場合には、アクリル系ポリマーは、枝ポリマーとなるポリエステル鎖末端の官能基、例えば、ヒドロキシル基またはカルボキシル基と反応し得る官能基を有するモノマーを少なくとも含むモノマーの単独重合体または共重合体であり得る。

【0059】ポリエステル鎖末端の官能基、例えば、ヒドロキシル基またはカルボキシル基と反応し得る官能基を有するモノマーを用いることにより、幹ポリマー鎖中にヒドロキシル基またはカルボキシル基と反応し得る官能基が導入されるため、これらの基を幹ポリマーのグラフト化点として用い得る。

【0060】ポリエステル鎖末端のヒドロキシル基と反応し得る官能基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネート、ビニルトリアルコキシシランなどを用い得る。

【0061】ポリエステル鎖末端のカルボキシル基と反応し得る官能基を有するモノマーとしては、ヒドロキシル基を有するアクリル酸およびメタクリル酸誘導体、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、およびこれらのアクリレートをメタクリレートに代えたもの、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、メタクリロイルイソシアネートなどを用い得る。

【0062】アクリル系モノマーとしては、アクリル酸およびメタクリル酸のアルキルエステル類、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルエチルアクリレート、ラウリル

アクリレート、ステアリルアクリレート、およびこれらのアクリレートをメタクリレートに代えたもの；アミド基を有するアクリル酸およびメタクリル酸誘導体、例えば、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N、N-ジメチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、およびこれらのアクリルアミドをメタクリルアミドに代えたもの；アミノ基を有するアクリル酸およびメタクリル酸誘導体、例えば、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレートおよびN、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート；を用い得る。これらのモノマーは単独もしくは2種以上組み合わせて用いられ得る。さらに、必要に応じて他のモノマーを共重合し得る。

【0063】他のモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソブチルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタリン類などの芳香族ビニル化合物；を挙げることができる。これらのモノマーは単独もしくは2種以上組み合わせて用いられ得る。

【0064】上記グラフト共重合体の調製法(1)から(4)において、アクリル系ポリマーを枝ポリマーとして用いる場合、上記調製法(2)のように幹ポリマーであるポリエステルが分子中に重合性不飽和二重結合を有するときは、上記アクリル系モノマーを少なくとも含むモノマーを直接グラフト重合して、枝ポリマーを形成し得る。他方、上記調製法(3)および(4)のように幹ポリマーであるポリエステルが分子中に重合性不飽和二重結合を有しないときは、ヒドロキシル基またはカルボキシル基と反応し得る官能基をポリマー鎖末端に有するアクリル系ポリマーを幹ポリマーであるポリエステル分子中のヒドロキシル基またはカルボキシル基と反応させて枝ポリマーを形成し得る。

【0065】グラフト共重合体を有機溶媒溶解性または分散性とする場合、上記グラフト共重合体の調製法

(3)および(4)のようにアクリル系ポリマーを幹ポリマーとしたときは、上記のようにポリエステルを親油性にすることにより、グラフト共重合体を有機溶媒溶解性または分散性にし得る。他方、上記調製法(1)から(4)のようにアクリル系ポリマーを枝ポリマーとしたときは、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ラウリ

ル、ステアリルなどの脂環族または長鎖アルキルを有するアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートを共重合することによってグラフト共重合体を有機溶媒溶解性または分散性にし得る。

【0066】グラフト共重合体を水系溶媒溶解性または分散性とする場合、上記グラフト共重合体の調製法

(3)および(4)のようにアクリル系ポリマーを幹ポリマーとしたときは、上記のようにポリエステルを親水性にすることにより、グラフト共重合体を水系溶媒溶解性または分散性にし得る。他方、上記調製法(1)から(4)のようにアクリル系ポリマーを枝ポリマーとしたときは、親水性基を有するか、または後で親水性基に変化させることができる基を有する重合性モノマーを全モノマーの5~95重量%、好ましくは10~90重量%、さらに好ましくは40~80重量%共重合して枝ポリマーを形成することによってグラフト共重合体を水系溶媒溶解性または分散性にし得る。

【0067】親水性基を有するか、または後で親水性基に変化させることができる基を有する重合性モノマーとしては、ヒドロキシル基を有するモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、およびこれらのアクリレートをメタクリレートに代えたもの；カルボキシル基またはその塩を有するモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アルキルイタコン酸モノエステル、アルキルシトラコン酸モノエステル、およびそれらの塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など)；スルホン酸基を有するモノマー、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、およびそれらの塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など)；酸無水物であるモノマー、例えば、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物；リン酸基またはその塩を有するモノマー、例えば、2-(メタクリロイルオキシ)エチルホスホン酸およびその塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など)；[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリドなどの第四級アンモニウム基を有するモノマー；などを用い得る。

【0068】(重合開始剤およびその他添加剤)本発明で用い得るグラフト重合開始剤としては、当業者には公知の有機過酸化物類や有機アゾ化合物類を用い得る。

【0069】有機過酸化物として、ベンゾイルパーオキサイド、 $\alpha$ -ブチルパーオキシビバレート、有機アゾ化合物として、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などを挙げることが出来る。

【0070】グラフト重合を行なうための重合開始剤の使用量は、重合性モノマーに対して、少なくとも0.2重量%以上、好ましくは0.5重量%以上である。



【0071】重合開始剤の他に、枝ポリマーの鎖長を調節するための連鎖移動剤、例えばオクチルメルカプタン、メルカプトエタノール、3-トープチル-4-ヒドロキシアニソールなどを必要に応じて用い得る。この場合、重合性モノマーに対して0～5重量%の範囲で添加されるのが望ましい。

【0072】(ポリアミドフィルム基材)本発明においてポリアミドフィルム基材に使用し得るポリアミドとしては、例えば、ε-カプロラクタムを主原料としたナイロン6、3員環以上のラクタム、ω-アミノ酸、二塩基酸とジアミンの重縮合によって得られるポリアミドなどを

用い得る。

【0073】ラクタム類としては、ε-カプロラクタムの他に、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタムなどを用い得る。

【0074】ω-アミノ酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸などを用い得る。

【0075】二塩基酸としては、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカジオン酸、ヘキサデカジオン酸、エイコサンジオン酸、エイコサジエンジオン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸などを用い得る。

【0076】ジアミン類としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2,2,4(または2,4,4)-トリメチルヘキサメチレンジアミン、シクロヘキサジアン、ビス-(4,4'-アミノシクロヘキシル)メタン、メタキシリレンジアミンなどを用い得る。

【0077】二塩基酸とジアミンの重縮合によって得られる重合体または共重合体としては、例えば、ナイロン6,7,11,12,6,6,6,9,6,11,6,12,6T,6I,MXD6,6/6,6,6/12,6/6T,6/6I,6/MXD6などを挙げることができる。

【0078】本発明に用い得るポリアミドフィルム基材には、目的の性能を損なわない限りにおいて、各種添加剤を配合し得る。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、顔料、帯電防止剤、界面活性剤などがある。

【0079】本発明に用い得るポリアミドフィルム基材は、公知のフィルム製膜法によって形成し得る。フィルム製膜法としては、Tダイ法、インフレーション法などを用い得る。

【0080】本発明に用い得るポリアミドフィルム基材は単層または共押出などによる多層フィルムであり得る。

【0081】(有機物層を有するポリアミドフィルム)本発明の積層ポリアミドフィルムにおいて、上記ポリアミドフィルム基材の少なくとも片面に存在する有機物層は、上記グラフト共重合体を含む塗布液をポリアミドフィルム基材上に付与することにより好適に形成され得る。

【0082】塗布液としては、有機物層を構成するグラフト共重合体の有機溶媒溶液または分散液、あるいは、水系溶媒溶液または水系溶媒分散液を用い得る。特に、水溶液または分散液が、環境に対して問題となる有機溶媒を用いない点で好ましい。有機溶媒または水系溶媒に分散した場合のグラフト共重合体粒子のレーザー光散乱法により測定される平均粒子径は、500nm以下、好ましくは10nm～500nm、さらに好ましくは10nm～300nmである。

【0083】有機溶媒あるいは水系溶媒中のグラフト共重合体の固形分含有量は、通常、1重量%～50重量%、好ましくは3重量%～30重量%である。

【0084】グラフト共重合体を水系溶媒に分散して用いる場合、水系溶媒に分散しているグラフト共重合体の<sup>13</sup>C-NMR(測定条件:125MHz,25℃、測定溶媒:重水、DSSのシグナルの半値幅が5Hz以下)を測定し、重み付け関数をかけずにフーリエ変換して得られたスペクトルにおいて、幹ポリマーに由来するカルボニル炭素のシグナルの半値幅は300Hz以上、枝ポリマーに由来するカルボニル炭素のシグナルの半値幅は150Hz以下であることが好ましい。

【0085】一般に、<sup>13</sup>C-NMRにおいてケミカルシフト、半値幅および緩和時間は、被観測炭素原子の置かれている周囲の環境を反映して変わり得ることが知られている。例えば、重水中に溶解している重合体のカルボニル炭素のシグナルは、170～200ppmの範囲に観測され、その半値幅はおよそ300Hz以下である。他方、重水に不溶である重合体のカルボニル炭素のシグナルは、170ppm～200ppmの範囲に観測され、その半値幅はおよそ300Hz以上である。

【0086】グラフト共重合体中の幹ポリマーおよび枝ポリマーが上記のような半値幅を有することにより、グラフト共重合体は、水系溶媒中において幹ポリマーをコアとするコア-シェル構造をとり得る。このようなコア-シェル構造を有することにより、重合体粒子の分散媒体への分散状態が安定化される。そのことにより、従来の分散体に良く用いられる乳化剤や有機共溶媒を用いなくてもよいため、有機物層の耐水性が向上する。

【0087】上記グラフト共重合体は、そのまま本発明に用い得る有機物層を形成し得るが、さらに架橋剤(硬化用樹脂)を配合して硬化を行なうことにより、有機物層に高度の耐水性を付与し得る。

【0088】架橋剤としては、アルキル化フェノール類、クレゾール類などとホルムアルデヒドとの縮合物の



フェノールホルムアルデヒド樹脂；尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどとホルムアルデヒドとの付加物、この付加物と炭素原子数が1～6のアルコールからなるアルキルエーテル化合物などのアミノ樹脂；多官能性エポキシ化合物；多官能性イソシアネート化合物；ブロックイソシアネート化合物；多官能性アジリジン化合物；オキサゾリン化合物などを用い得る。

【0089】フェノールホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、アルキル化（メチル、エチル、プロピル、イソプロピルまたはブチル）フェノール、p-tert-  
10 アミルフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンフェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-, m-, p-クレゾール、p-シクロヘキシルフェノール、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、p-ノニルフェノール、p-オクチルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、フェノール、フェニルo-クレゾール、p-フェニルフェノール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物を挙げることができる。

【0090】アミノ樹脂としては、例えば、メトキシ化  
20 メチロール尿素、メトキシ化メチロールN, N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどが挙げられるが好ましくはメトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアナミンなどを挙げることができる。

【0091】多官能性エポキシ化合物としては、例え  
30 ば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロ  
40 ビレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロバントリグリシジルエーテル、ペン  
タエリスリトールトリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【0092】多官能性イソシアネート化合物としては、低分子または高分子の芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートを用い得る。ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびこれらのイソシアネート化合物の3量体がある。さらに、これらのイソシアネート化合物の過剰量と、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物、またはポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類などの高分子活性水素化合物とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物を挙げることができる。

【0093】ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて調製し得る。イソシアネートブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロ  
ロフェノールなどのフェノール類；チオフェノール、メチルチオフェノールなどのチオフェノール類；アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム類；メタノール、エタノール、ブ  
ロパノール、ブタノールなどのアルコール類；エチレ  
クロロヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール  
などのハロゲン置換アルコール類；t-ブタノール、t-  
ペンタノールなどの第3級アルコール類；ε-カプロ  
ラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム、  
β-プロピルラクタムなどのラクタム類；芳香族アミン  
類；イミド類；アセチルアセトン、アセト酢酸エス  
テル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化  
合物；メルカプタン類；イミン類；尿素類；ジアリール化  
合物類；重亜硫酸ソーダなどを挙げることができる。

【0094】これらの架橋剤は、それぞれ単独または2種以上混合して用い得る。

【0095】架橋剤の配合量としては、グラフト化共重合体100重量部に対して、5重量部～40重量部が好ましい。

【0096】架橋剤の配合方法としては、(1)架橋剤が水溶性である場合、直接グラフト共重合体の水系溶媒溶液または分散液中に溶解または分散させる方法、または(2)架橋剤が油溶性である場合、グラフト化反応終了後、反応液に添加する方法がある。これらの方法は、架橋剤の種類、性状により適宜選択し得る。さらに架橋剤には、硬化剤あるいは促進剤を併用し得る。

50 【0097】有機物層に、さらに本発明の効果を損なわ

ない範囲で、帯電防止剤、無機滑剤、有機滑剤などの添加剤を含有させることができ、これらは塗布剤中に含有させて、基材表面に付与される。

【0098】有機物層を形成するために、グラフト共重合体を含む塗布液をポリアミドフィルム基材に塗布する方法としては、グラビア方式、リバース方式、ダイ方式、バー方式、ディップ方式など公知の塗布方式を用い得る。

【0099】塗布液の塗布量は、固形分として0.01～1g/m<sup>2</sup>、好ましくは、0.02～0.5g/m<sup>2</sup>である。塗布量が0.01g/m<sup>2</sup>以下になると、有機物層と他層との十分な接着強度が得られない。1g/m<sup>2</sup>以上になるとブロッキングが発生し、実用上問題がある。

【0100】有機物層は、二軸延伸ポリアミドフィルム基材に上記塗布液を塗布するか、未延伸あるいは一軸延伸後のポリアミドフィルム基材に上記塗布液を塗布した後、乾燥し、必要に応じて、さらに一軸延伸あるいは二軸延伸後熱固定を行って形成し得る。二軸延伸ポリアミドフィルム基材を用いた場合、塗布液塗布後の乾燥温度としては、150℃以上、好ましくは200℃以上で乾燥および熱固定を行うことにより塗膜が強固になり、有機物層とポリアミドフィルム基材との接着性が向上する。

【0101】塗布後に延伸を行う場合、塗布後の乾燥は、塗布フィルムの延伸性を損なわないために塗布フィルムの水分率を0.1～2%の範囲に制御する必要がある。延伸後は200℃以上で乾燥および熱固定することにより、塗膜が強固になり有機物層とポリアミドフィルム基材との接着性が飛躍的に向上する。

【0102】(無機酸化物層)本明細書において、無機酸化物とは、アルミニウム、マグネシウム等の金属の酸化物、シリコン等の半金属の酸化物を言う。また本発明の無機酸化物は、先に示した単一原子の酸化物、あるいは複数の無機酸化物の混合物または複合体、例えばSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-MgO等の複合酸化物である。さらにSiO<sub>x</sub>で表されたりする完全酸化物以外の酸化物でもよい。好ましい酸化物はSiO<sub>x</sub>である。

【0103】概無機酸化物は特に炭素原子を含むことが望ましい。含有率は金属原子との原子数比として0.01～40%、好ましくは1%～25%、さらに好ましくは5%～10%である。

【0104】無機酸化物層の厚さは、特に限定されないが、ガスバリア性及び可撓性の点からは、5～500nmが好ましく、更に好ましくは、7～300nmである。

【0105】(積層ポリアミドフィルム)有機物層を有するポリアミドフィルムの有機物層上にCVD法をもちいて上記無機酸化物層を形成して本発明の積層ポリアミドフィルムが得られる。

【0106】本発明で言うCVD法はハロゲン化物、水素化物、アルコキシド物、有機金属化合物等と酸素ガスを主原料ガスとしてプラズマにより活性化し化学反応蒸着する方法をさす。

【0107】ハロゲン化物としては、四塩化硅素、四塩化アルミニウム、四塩化チタン、四臭化硅素、三塩化シラン等がある。水素化物としてはシラン、ジシラン等々がある。アルコキシド物としてはビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム等々がある。有機金属化合物としてはヘキサメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、オクタメチルテトラシロキサン、ジビニルヘキサメチルトリシロキサン、ジビニルテトラメチルジシロキサン、トリビニルペンタメチルトリシロキサン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム等々がある。

【0108】上記原料の中で、安全面、取扱性等々よりテトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサンが好ましい。

【0109】上記原料の内常温常圧で気体のものはそのままの真空槽へ導入するか、またはアルゴンガス等の不活性ガス等で希釈して導入しても良い。液体のものは加熱しガス化し導入するか、不活性ガスで液体をバブリングし、不活性ガスをキャリアとして導入しても良い。

【0110】CVDは真空槽内を予め $2 \times 10^{-1}$  Pa以下の圧力にする。好ましくは $2 \times 10^{-1}$  Pa以下、さらに好ましくは $2 \times 10^{-1}$  Pa以下である。これにより不要なガスを排除する。

【0111】真空引きした真空槽内に原料ガス、酸素、不活性ガスを導入して $2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^1$  Paにしプラズマを発生する。

【0112】膜質(バリア性、可撓性、密着性)のためには、圧力が低い方がよいが、膜形成速度が遅くなり効率的ではなくなる。好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^1$  Paさらに好ましくは $5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^1$  Paである。

【0113】プラズマを発生させる方法としては、電極間に直流電圧をかけ放電する方法、交流(数十～数百kHzの周波数)電圧をかける方法、RF(MHz台の周波数)を電極間あついは誘導コイルに印加して放電する方法、マイクロ波を使いプラズマを発生する方法、あるいは磁場とマイクロ波組み合わせたECR法がある。

【0114】放電の安定性から見ればRFによる放電が好ましいが、簡便さ等から言えば低周波交流が好まし

い。

【0115】本発明積層ポリアミドフィルムは包装材料と使用するとき単独ではほとんど使用せず他の材料と組み合わせて使用する。

【0116】代表的な構成を次に示す。本発明積層ポリアミドフィルム（無機酸化物層面）／シーラント層、シーラント層としてはPE：ポリエチレン、PP：ポリプロピレン、EVA：エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、アイオノマー樹脂、EEA：エチレン－アクリル酸エチル共重合樹脂、EAA：エチレン－アクリル酸共重合樹脂、EMA：エチレンアクリル酸メチル共重合樹脂、EMAA：エチレンメタクリル酸共重合樹脂、EMMA：エチレンメタクリル酸メチル共重合樹脂等々がある。シーラント層設ける方法としては樹脂を溶融しフィルムに押出す、押出しコート法、樹脂の未延伸フィルムを接着剤でドライラミネーションする方法、または、樹脂の未延伸フィルムを溶融した樹脂で接着するサンドウィッチラミネーション法がある。接着性を良くするため接着面にアンカーコート、コロナ処理等表面処理を行っても良い。

【0117】本発明積層ポリアミドフィルム（無機酸化物層面）／印刷層／シーラント層、印刷層は本発明積層ポリアミドフィルム（薄膜面）に行なう。印刷に先立ち無機酸化物層の保護のため透明樹脂層を設けても良い。シーラント層は前記と同様に設けられる。

【0118】2軸延伸フィルム／本発明積層ポリアミドフィルム（無機酸化物層面）／シーラント層、2軸延伸フィルム／（無機酸化物層面）本発明積層ポリアミドフィルム／シーラント層、2軸延伸フィルムとしてはOPP：2軸延伸ポリプロピレンフィルム、PET：2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム等がある。に軸延伸フィルムには予め裏、あるいは表面に印刷を行っても良い。2軸延伸フィルムを設ける方法としては2軸延伸フィルムを接着剤でドライラミネートする方法、あるいはPE樹脂等を溶融して接着剤がわりとするサンドウィッチラミネーション法等がある。

【0119】2軸延伸フィルムを表層に持つことでNyフィルムに表面より水分が進入しにくくなりNyフィルムの吸水を防ぎ、強度、寸法変化等で優れた構成である。その他用途に合わせて色々なフィルムと組み合わせて使用される。

【0120】使用形態としては、3方、4方シールパウチ、スタンディングパウチ等の袋状、カップ等の蓋材、チューブ包装の胴部分、縦ビロー、横ビロー等がある。また食品等のより長期保存のため酸素吸収材、ガス置換、真空パック等の組み合わせがある。

【0121】本発明積層ポリアミドフィルムの用途としては、バリアを必要とする食品（例えばのり、スナック菓子包装）、化粧品、薬品等の包装用途、遊具としての風船、布団圧縮袋がある。特に適しているものとして、

優れた強度を活かした用途例えば、重量物の包装（例えば米、餅、米飯包装）、水物包装（例えばスープ、漬け物、コンニャク、みそ包装）、冷凍食品包装ある。

【0122】

【実施例1】以下、本発明を実施例を用いて説明する。

【0123】実施例中、単に部とあるのは重量部を表し、%とあるのは重量%を示す。各測定項目は以下の方法に従った。

【0124】（1）重量平均分子量重合体0.03gをテトラヒドロフラン10mlに溶かし、GPC-LALL

S装置 低角度光散乱光度計LS-8000（東ソー株式会社製、テトラヒドロフラン溶媒、リファレンス：ポリスチレン）で測定した。

【0125】（2）ポリエステルグラフト効率  
グラフト重合により得られた生成物を、UNITY 500（バリアン社製）を用いて、ポリエステル中の二重結合含有成分の二重結合に由来するプロトンの $^1\text{H-NMR}$ （220MHz、測定溶媒 $\text{CDCl}_3$ 、 $\text{DMSO-d}_6$ ）を測定し、そのシグナルの強度変化を元に、以下の式を用いてグラフト効率を算出した。

【0126】（数1）ポリエステルグラフト効率（%）  

$$= (1 - (\text{グラフト化ポリエステル中の二重結合含有成分の二重結合に由来のシグナルの相対強度} / \text{原料ポリエステル中の二重結合含有成分の二重結合に由来のシグナルの相対強度})) \times 100$$

【0127】なお、相対強度は基準シグナルとしての内部インターナルのシグナル強度との比較により算出した。

【0128】（3）グラフト側鎖の重量平均分子量の測定

グラフト共重合体を、 $\text{KOH}$ ／水－メタノール溶液中で還流することによりポリエステルの加水分解を行なった。分解生成物を酸性条件下で $\text{THF}$ を用いて抽出を行ない、抽出液からグラフト部分をヘキサンで再沈殿することにより精製した。得られた重合体をGPC装置（島津製作所製、テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレン換算）を用いて分子量を測定し、グラフト部分の重量平均分子量を計算した。

【0129】（4）水系分散体の粒子径

水系分散体を、イオン交換水だけを用いて固形分濃度0.1wt%に調製し、レーザー光散乱粒度分布計 Coulter model N4(Coulter社製)を用いて20℃で粒子径を測定した。

【0130】（5）溶液または分散液のB型粘度  
溶液または分散液の粘度を、回転粘度計（東京計器（株）製、EM型）を用いて25℃で測定した。

【0131】（6） $^{13}\text{C-NMR}$ のシグナルの半値幅の測定

水系分散液を固形分濃度20重量%になるように重水で

希釈し、次いでこれにDSSを添加して測定用サンプルを調製した。UNITY 500（バリアン社製）を用いて、25℃で、DSSのシグナルが5Hz以下になるように測定条件を設定した後、サンプルの<sup>13</sup>C-NMR（125MHz）を測定し、重み付け関数をかけずにフーリエ変換をした。得られた幹ポリマーのカルボニル炭素のシグナルと枝ポリマーのカルボニル炭素のシグナルの半値幅をそれぞれ計測した。

#### 【0132】（7）ガラス転移点（T<sub>g</sub>）

溶液または分散液をガラス板に塗布し、次いで170℃で乾燥してグラフト共重合体固形分を得た。この固形分10mgをサンプルパンに取り、示差走査型熱量計で10℃/分の速度で走査してT<sub>g</sub>を測定した。

【0133】（グラフト共重合体の調製）攪拌機、温度計および部分還流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレーブにジメチルテレフタレート542部、ネオペンチルグリコール451部、エチレングリコール407部、およびテトラ-n-ブチルチタネート0.52部を仕込み、160℃～220℃で4時間かけてエステル交換反応を行なった。次いでフマル酸29部およびセバシン酸51部を加え、200℃から220℃まで1時間かけて昇温し、エステル化反応を行なった。次いで255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧したのち0.2mmHgの減圧下で1時間30分攪拌しながら反応させてポリエステルを得た。得られたポリエステルは淡黄色透明で、ガラス転移温度-10℃、重量平均分子量は12000であった。NMR測定などにより得られた組成は次の通りであった。

【0134】得られたポリエステルの組成は下記の通りであった。

#### ジカルボン酸成分

テレフタル酸	55モル%
セバシン酸	40モル%
フマル酸	5モル%

#### ジオール成分

ネオペンチルグリコール	50モル%
エチレングリコール	50モル%

【0135】攪拌器、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器に、上記ポリエステル75部とメチルエチルケトン56部とイソプロピルアルコール19部とを入れ65℃で加熱、攪拌しポリエステルを溶解した。ポリエステルが完溶した後、メタクリル酸19.0部とアクリル酸エチル6.0部の混合物と、アゾビスジメチルバレロニトリル1.2部とを25部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を0.2ml/分でポリエステル溶液中に滴下し、滴下終了後さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリング（5g）を行なった後、水300部とトリエチルアミン25部を反応溶液に加え、1時間攪拌した。その後、得られた分散液の温度を100℃に上げ、メチルエチルケトン、イソプロピル

アルコール、過剰のトリエチルアミンを蒸留により溜去してグラフト共重合体の分散液を調製した。

【0136】得られた分散液は、白色で平均粒子径200nm、25℃におけるB型粘度は90cpsであった。この分散液5gに重水1.25gを添加して固形分濃度を20重量%とした後、DSSを加えて、125MHz <sup>13</sup>C-NMRを測定した。ポリエステル主鎖のカルボニル炭素のシグナル（160～175ppm）の半値幅は∞（シグナルが検出されない）であり、枝ポリマーのメタクリル酸のカルボニル炭素のシグナル（181ppm～186ppm）の半値幅は110Hzであった。グラフト化反応終了時点で、サンプリングした溶液を100℃で8時間真空下で乾燥を行ない、その固形分について酸価の測定、ポリエステルのグラフト効率の測定（NMRの測定）、および加水分解による枝ポリマーの分子量の測定を行った。固形分の酸価は2300eq./106gであった。1H-NMRの測定では、フマル酸由来のシグナル（δ=6.8～6.9ppm, doublet）が全く検出されなかったことから、ポリエステルのグラフト効率は100%であることを確認した。枝ポリマーの分子量は、重量平均分子量は10000であった。

【0137】（フィルム基板の作成）上記分散液を、固形分濃度10%になるように水で希釈して塗布液を調製した。ポリアミドをスクリー式押し出し機で260℃に加熱溶融し、Tダイより押し出した。次いで、この未延伸シートを冷却ドラムで50℃で3.2倍の縦延伸を行った。得られたポリアミドフィルム基材に塗布剤を、塗布量が4g/m<sup>2</sup>になるようにグラビア方式で塗布し、次いで塗布ポリアミドフィルムの水分率が1%になるように乾燥した後、120℃で4倍の横延伸して220℃で熱固定を行ない、厚み15μmの積層ポリアミドフィルムを得た。グラフト化ポリエステルの塗布量は0.2g/m<sup>2</sup>であった。

【0138】上記で得た有機物層を有するポリアミドフィルムの有機物層上に以下の手順で無機酸化物層を形成した。

【0139】（薄膜形成）CVD装置としてはロールコーター真空装置を用いた。センターロールに対向して平板電極を約200mm離し設置した。平板電極以外は全て接地してある。

【0140】まず真空槽内を1×10<sup>-3</sup>Paまで真空に引いた後原料ガスを導入した。

【0141】原料としてヘキサメチルジシロキサンを使用した。ヘキサメチルジシロキサンは加熱し気化して酸素ガス、アルゴンガスと混合して原料ガスとした。混合比はヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：アルゴンガス=1：9：10とした。

【0142】原料ガスを真空槽に内に導入し40kHz交流電力を10kw印加してプラズマを発生させた。フ

フィルムを30m/minの速度で走行させ珪素酸化物を形成した。膜形成時の圧力は8Paであった。

【0143】

【比較例1】基板フィルムとして有機物層がないN1100（東洋紡績株式会社製ナイロンフィルム）15 $\mu$ mを使用した以外は実施例1と同じ条件でバリアフィルムを作成した。

【0144】

【比較例2】実施例1で使用了基板フィルムに電子ビーム加熱蒸着法により二酸化珪素を蒸着原材料として膜形成を行なった。投入電力は15kwで蒸着中圧力は4 $\times 10^{-2}$ Paであった。フィルムの走行速度は50m/minとした。

【0145】作成したバリアフィルムのセラミック層の厚みは蛍光x線装置を使用して測定した。蛍光x線装置は予め検量線を求め膜厚が測定できるよう調整してある。

【0146】酸素透過度はJIS規格 K 7126 B法で測定した。測定装置はMOCON社製 OX-T RAN 10/50Aである。測定条件は温度25℃ \*20

\*湿度0%RHである。

【0147】水蒸気透過度はJIS規格 K 7129 B法で測定した。測定装置はMOCON社製 PERMATRAN-W3/30である。測定条件は温度40℃ 相対湿度差90%RHである。

【0148】炭素原子含有量はESCAにより測定した。

【0149】膜の付着力のテストとしてL6101 60 $\mu$ m（LIX-1 東洋紡株式会社 ポリエチレンフィルム）をバリアフィルムの膜面側にドライラミネーションした。接着剤はドライラミネーション用ポリウレタン接着剤 タケラックA310/タケネートA-3（武田薬品株式会社製）を使った。接着剤量は4g/m<sup>2</sup>である。

【0150】ラミネートしたフィルムを15mm幅に切り、テンシロンを使い90° 剥離強度を測定した。剥離強度を測定する時、剥離面に水をつけ測定する水つけ剥離強度も測定した。

【0151】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
膜厚 nm	12	12	50
炭素含有量 atm%	7	7	0
酸素透過度 cc/m <sup>2</sup> /day/at	1.8	1.7	54.0
水蒸気透過度 g/m <sup>2</sup> /day/atm	2.8	3.1	測定不可
乾燥剥離強度 g/15mm	420	400	410
水付け剥離強度 g/15mm	230	20	150

【0152】

【発明の効果】本発明の積層ポリアミドフィルムは、強度に優れかつ透明性を持つ極めて優れたガスバリア性フィルムである。さらに薄膜の密着強度が優れている。こ※

※のため食品、医薬品、電子部品等の包装材料に用いることができ、またELの防湿フィルム等の電子材料として用いることができ工業的利用価値は大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 米田 茂

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 森重 地加男

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内